

PCT WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Bûro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7: H01G 9/20, H01L 31/048

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/48212

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

17. August 2000 (17.08.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/CH00/00062

(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Februar 2000 (05.02.00)

(30) Prioritätsdaten:

| 252/99 | 8. Februar 1999 (08.02.99)  | CH |
|--------|-----------------------------|----|
| 253/99 | 8. Februar 1999 (08.02.99)  | CH |
| 254/99 | 8. Februar 1999 (08.02.99)  | CH |
| 281/99 | 15. Februar 1999 (15.02.99) | CH |
|        | 13.1 Colum 1999 (13.02.99)  | СП |

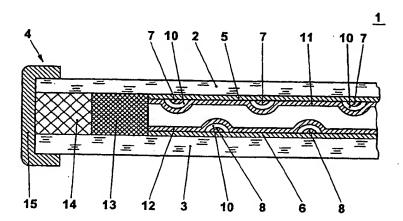
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): KURTH GLAS + SPIEGEL AG [CH/CH]; Luzemstrasse, Grubenweg 2, CH-4528 Zuchwil (CH).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KURTH, Martin [CH/CH]; Emmenweg 4, CH-4528 Zuchwil (CH).
- (74) Anwalt: SPIERENBURG, Pieter; Spierenburg Helmle-Kolb & Partner AG, Mellingerstrasse 12, CH-5443 Niederrohrdorf (CH).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: PHOTOVOLTAIC CELL AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF
- (54) Bezeichnung: PHOTOVOLTAISCHE ZELLE UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG



#### (57) Abstract

The invention relates to a novel photovoltaic cell (1), especially a cell having a layer consisting of a colorant or a solar cell, comprising electrically conductive coated support plates (2, 3) made of glass. The edge areas of the cell (1) are provided with a peripheral seal (4). In addition, conducting paths (7, 8) are provided over the electrically conductive layers (5, 6) and, up to the interior of the cell, are protected against corrosion by an insulating protective layer (10). The invention also relates to a method for producing a photovoltaic cell (1) of this type in which the electrical conducting path (7) is applied using a screen printing process.

#### (57) Zusammenfassung

Es wird eine neue photovoltaische Zelle (1), insbesondere Farbstoff- oder Solarzelle, beschrieben mit elektrisch leitend beschichteten aus Glas ausgebildeten Trägerplatten (2, 3). In den Randbereichen ist die Zelle (1) mit einer umlaufenden Dichtung (4) versehen. Ferner sind über die elektrisch leitenden Schichten (5, 6) Leiterbahnen (7, 8) vorgesehen, die zum Zelleninnern von einem isolierenden Überzug (10) gegen Korrosion geschützt sind. Ebenfalls wird ein Verfahren zur Herstellung einer solchen photovoltaischen Zelle (1) beschrieben, bei welchem die elektrischen Leiterbahnen (7) in einem Siebdruckprozess aufgetragen werden.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|   | :   |   |   |   |   |  |   |
|---|---|---|---|---|---|--|---|
| AL<br>AM<br>AT<br>AU  | Albanien<br>Armenien<br>Osterreich<br>Australien  | ES<br>FI<br>FR<br>GA                            | Spanien<br>Finnland<br>Frankreich<br>Gabun  | LS<br>LT<br>LU  | Lesotho<br>Litauen<br>Luxemburg   | SI<br>SK<br>SN   | Slowenien<br>Slowakei<br>Senegal  |
| AU AZ BA BB BE BF BG BJ BR BY CA CF CG CH CI CM CN CU CZ DE | Australien Aserbaidschan Bosnien-Herzegowina Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Benin Brasilien Belarus Kanada Zentralafrikanische Republik Kongo Schweiz Côte d'Ivoire Kamerun China Kuba Tschechische Republik Deutschland | GB GE GH GN GR HU IE IL IS FT JP KE KG KP KR LC | Gabun Vereinigtes Königreich Georgien Ghana Guinea Griechenland Ungarn Irland Israel Island Italien Japan Kenia Kirgisistan Demokratische Volksrepublik Korea Republik Korea Kasachstan St. Lucia | LV MC MD MG MK ML MN MR MW MX NE NL NO NZ PL PT RO RU | Lettland Monaco Republik Moldau Madagaskar Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien Mali Mongolei Mauretanien Malawi Mexiko Niger Niederlande Norwegen Neuseeland Polen Portugal Rumänien Russische Pöderation | SZ<br>TD<br>TG<br>TJ<br>TM<br>TR<br>TT<br>UA<br>US<br>US<br>VN<br>YU<br>ZW | Senegai Swasiland Tschad Togo Tadschikistan Turkmenistan Türkei Trinidad und Tobago Ukraine Uganda Vereinigte Staaten von Amerika Usbekistan Vietnam Jugoslawien Zimbabwe |
| DK<br>EE  | Dänemark<br>Estland   | LI<br>LK<br>LR                                  | Liechtenstein<br>Sri Lanka<br>Liberia   | SD<br>SE<br>SG  | Sudan<br>Schweden<br>Singapur   |  |   |

WO 00/48212 PCT/CH00/00062

## Photovoltaische Zelle und Verfahren zu deren Herstellung

5

10

15

20

ີ 25

30

Die Erfindung betrifft eine photovoltaische Zelle nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 10.

Aus WO-A-93/18532 ist eine photoelektrochemische Zelle bekannt, die aus zwei dünnen leitfähigen Glasschichten besteht, an welchen jeweils transparente, dickere Isolierschichten sich anschliessen. Der Kern der Zelle wird durch eine als Elektrode dienende poröse Titandioxidschicht, eine Farbstoff- oder Dyeschicht und eine Elektrolytschicht gebildet. Zwischen der porösen Titandioxidschicht und der dünnen leitfähigen Glasschicht ist eine dünne Diffusionsschicht aus nichtporösem Titandioxid angeordnet. Die grundsätzliche Anordnung einer solchen photovoltaischen Zelle, die auch als Grätzel-Zelle in der Fachwelt bekanntgeworden ist, kann aus EP-B-0 525 070 entnommen werden, wo vor allem auf die Zusammensetzung der geeigneten Farbstoffe Bezug genommen wird.

Es gibt weitere Patentdokumente (z.B. DE-A-34 41 044 und EP-A-0 582 212), welche sich mit dem Auftragen der leitfähigen Schichten, insbesondere Metalloder Metalloxidschichten, auf dunne leitfähige Glasplatten beschäftigen. Zur Herstellung von Farbstoff-Solarzellen der obengenannten Art ist es ferner aus EP-A-0 739 020 und EP-A-0 582 212 bekannt, Techniken einzusetzen, die den gewünschten Schichtenaufbau schrittweise in nacheinander erfolgenden Druckvorgängen ermöglichen. Zwischen den einzelnen Druckvorgängen kann gegebenenfalls eine thermische Aushärtung der jeweiligen Schicht erforderlich sein. Das gewünschte Resultat einer jeweils homogenen Schichtenfolge erfordert, wie diese bekannten Verfahren verdeutlichen, ein exaktes Einhalten der angegebenen Verfahrensparameter, wie beispielsweise Substratkonzentration, Temperatur, und Reaktionsdauer. Insbesondere sind bei einem schrittweisen Aufbau einer Farbstoffzelle die verschiedenen Materialien im Hinblick auf ihre Ausdehnungskoeffizienten aufeinander abzustimmen.

10

15

20

25

30

Obwohl von verschiedener Seite versucht worden ist, eine solche Grätzel-Zelle kommerziell einzusetzen, ist es bislang nicht oder kaum gelungen, eine photochemische Zelle der obengenannten Art von einer ausreichenden Grösse herzustellen. Ferner lässt auch der Wirkungsgrad dieser Zellen noch sehr zu wünschen übrig, was ebenfalls eine wirtschaftliche Verwendung bislang verhindert hat. Auch die Herstellkosten der bekannten Modulen liegen noch zu hoch, um eine wirtschaftliche Nutzung auf einer breiten Basis zu erreichen.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, eine photovoltaische Zelle und ein Verfahren zu deren Herstellung anzugeben, dass die Kriterien für eine hohe Wirtschaftlichkeit und Zuverlässigkeit erfüllt.

Diese Aufgabe wird durch eine photovoltaische Zelle mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 und ein Herstellungsverfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 10 gelöst.

Die erfindungsgemässe photovoltaische Zelle hat den grossen Vorteil, dass mit einem relativ einfachen Aufbau eine besonders effiziente Abdichtung der Zelle erreicht wird. Es hat sich besonders günstig erwiesen, wenn als Dichtungsmaterial Butylkautschuk oder dergleichen verwendet wird. Beim Herstellungsverfahren hat es sich besonders bewährt, wenn die Reinigung der Glasplatten sorgfältig in mehreren aufwendigen Reinigungsschritten vorgenommen wird, um eine optimale Haftung der elektrisch leitende Schichten auf dem Glassubstrat zu erreichen und um die Bildung von grösseren Blasen bei der Beschichtung des Glasüberzuges zu verhindern.

Weitere Vorteile der Erfindung folgen aus den abhängigen Patentansprüchen und aus der nachfolgenden Beschreibung, in welcher die Erfindung anhand eines in den schematischen Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispieles näher erläutert wird. Es zeigt:

20

` 25

30

|    | Fig. 1     | einen Querschnitt durch eine photovoltaische Zelle,  |
|----|------------|--|
| 5  | Fig. 2     | eine Draufsicht auf eine erste Trägerplatte der Zelle der Figur 1,                           |
| J  | Fig. 3     | eine Draufsicht auf eine zweite Trägerplatte,  |
|    | Fig. 4     | den schematischen Verfahrensablauf zur Herstellung einer solchen photovoltaischen Zelle, und |
| 10 | Fig. 5     | eine Anordnung mehrerer solcher photovoltaischer Zellen zu einem Solarmodul.                 |
|    | In den Fig | guren sind für dieselben Elemente jeweils dieselben Bezugszeichen ver-                       |

In den Figuren sind für dieselben Elemente jeweils dieselben Bezugszeichen verwendet worden und erstmalige Erklärungen betreffen alle Figuren, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt.

In der Figur 1 ist Teil einer photovoltaischen Zelle 1 mit zwei beabstandeten Trägerplatten 2 und 3 im Querschnitt ersichtlich, die vom einem im Randbereich umlaufenden Dichtsystem 4 gehalten sind. Die Trägerplatten 2 und 3 sind aus einem vorgespannten Silikatglas, vorzugsweise Weissglas, hergestellt, wobei die einander zugewandten Flächen jeweils mit einer elektrisch leitenden Schicht 5 und 6 überzogen sind. Die Schichten 5 und 6 sind aus einem geeigneten Metall oder Metalloxid, hier SnO<sub>2</sub>, ausgebildet. Auf diesen Schichten 5 und 6 sind jeweils eine Anordnung von parallelen Leiterbahnen 7 bzw. 8 vorgesehen, die vorzugsweise im wesentlichen aus Silber oder einer Silberlegierung hergestellt sind. Sie können jedoch auch aus Kupfer oder einer Kupferlegierung gebildet sein. Diese Leiterbahnen 7 und 8 sind jeweils mit einem isolierenden Überzug 10 versehen, der die Leiterbahnen 7 und 8 zum Zelleninnern hin elektrisch und gegen Korrosion isolieren. Der Überzug 10 besteht aus einem Glas frei von Schwermetallen, insbesondere mit einem geringen Anteil an Bismuth und/oder Zinn, das als Glasfluss über die Leiterbahnen 7 und 8 aufgebracht worden ist.

WO 00/48212 PCT/CH00/00062

5

10

15

20

ີ 25

30

Über die mit dem Glasüberzug 10 isolierten Leiterbahnen 7 und 8 kann jeweils eine weitere elektrisch leitende Schicht 11 bzw. 12 aus Zinnoxid oder dergleichen aufgebracht sein, um eine noch höhere Ausbeute der photovoltaischen Zelle 1 zu erreichen. Das umlaufende Dichtsystem 4 weist erste umlaufende Dichtung 13 aus einem Silikonkautschuk oder aus einem Heissleim oder "hot melt" mit dem Produktnamen "Bynel" auf, mit welcher die beiden Glasplatten 2 und 3 verbunden sind. Ausserhalb dieser ersten Dichtung 13 ist eine zweite umlaufende Dichtung 14 insbesondere aus Butylkautschuk vorgesehen. Die erste Dichtung 13 wirkt dabei als Wasserdampfbremse und die zweite Dichtung 14 als Wasserdampfsperre, so dass eine optimale Dichtung der photovoltaischen Zelle 1 erreicht wird. Im Randbereich der beiden Dichtungen 13 und 14 ist keine elektrisch leitende Schicht 5 und 6 vorgesehen, d.h. diese ist in diesem Bereich beispielsweise durch Sandstrahlen entfernt worden. Damit wird verhindert, dass ein Kurschluss zwischen den beiden Elektroden 5 und 6 über die Dichtungen 13 und/oder 14 entstehen kann. Bekanntlich ist ja Butylkautschuk in einem geringeren Mass elektrisch leitfähig. Über diese beiden Dichtungen 13 und 14 ist ferner eine Lötschicht 15 aus einem niederschmelzenden Lötzinn aufgebracht, damit auch äussere Wettereinflüsse nicht auf die photovoltaische Zelle 1 einwirken können. Der Abstand zwischen den beiden Trägerplatten 2 und 3 liegt im Bereich von etwa 50 µm bis 70 μm. Die Glasplatten 2 und 3 selber weisen eine Dicke von etwa 1,5 bis 3,5 mm auf, bevorzugt um etwa 1,8 mm.

In Figur 2 ist nun der Verlauf der Leiterbahnen 7 auf der ersten Trägerplatte 2 ersichtlich. Die Leiterbahnen 7 sind dabei als einzelne Finger parallel zueinander angeordnet, die etwa in der Mitte der Träger- oder Glasplatte 2 enden. Diese Leiterbahnen 7 sind nun beidseitig im Randbereich 16 der Glasplatte 2 zu Sammelleiterbahnen 17 zusammengeführt, die am unteren Randbereich zu zwei Anschlusskontakten 18 und 19 führen. In Figur 3 ist der Verlauf der Leiterbahnen 8 der zweiten Träger- oder Glasplatte 3 ersichtlich, die ebenfalls als parallele Finger angeordnet sind, die im Randbereich enden und in der Mitte von zwei parallel

10

15

20

`25

30

angeordneten und senkrecht zu den Finger stehenden Sammelleiterbahnen 21 zu den Anschlusskontakten 22 und 23 geführt sind.

Die Herstellung eines erfindungsgemässen Moduls erfolgt nun gemäss des in Figur 4 dargestellten Ablaufs:

In einem ersten Schritt 31 werden aus grossen Glasplatten aus Silikatglas, insbesondere Weissglas, mit einer Gesamtdicke von 1.0 bis 3,5 mm, vorzugsweise etwa 1,8 bis 2,2 mm, die groben Aussenkonturen der Glasplatten 2 und 3 je nach gewünschten Grösse des Moduls zugeschnitten. Mit einem Wasserstrahl grossen Drucks werden sodann diese Glasplatten 2 und 3 auf ihre definitive Form zugeschnitten – Schritt 32. Mit der Wasserstrahltechnik und Diamant- und/oder Steinwerkzeuge können ferner Löcher, Flächenausschnitte, Rundecken, Rillen oder Profilkantenschliffe an den Glasplatten 2 und 3 entsprechend des jeweiligen Verwendungszweckes vorgesehen werden. Sodann werden die Glasplatten 2 und 3 in einem aufwendigen Reinigungsprozess 33, das unter anderem verschiedene Waschvorgänge mit einem 4%-igen Lösungsmittel in einer Ultraschallanlage umfasst, gereinigt, so dass keinerlei Fett- oder Lipidrückstände, oder Staubteilchen auf der Glasoberfläche mehr zurückbleiben. Ein solcher Reinigungsprozess ist an sich für den Herstellungsprozess von Flüssigkristallanzeigen ("LCD") bekannt.

Daraufhin werden die Glasplatten 2 und 3 vollflächig mit der leitfähigen Schicht 5 und 6 aus einem geeigneten Metalloxid wie SnO<sub>2</sub> in einem Sprühvorgang 34 gleichmässig aufgetragen. Der Flächenwiderstand der solchermassen aufgetragenen Schichten 5 und 6 soll dabei 15 Ohm/cm² nicht übersteigen und die Temperaturbeständigkeit im Bereich von 1000 °C liegen. Es können jedoch auch vorgefertigte Glasplatten mit einer elektrisch leitenden Beschichtung verwendet werden, die nach dem Zuschneiden – Schritt 32 – im Reinigungsprozess 33 gereinigt werden, wodurch Schritt 34 entfällt (gestrichelter Verlauf). Solche mit Zinnoxid beschichtete Glasplatten sind beispielsweise unter dem Namen TCO-Glas bei der Firma Asahi Glass Company Ltd., Tokyo, Japan erhältlich.

10

15

20

25

30

Sodann werden in einem Siebdruckverfahren 35 die Leiterbahnen 7 und 8 in der Form einer elektrisch leitender Metallpaste, wie aus Silber oder Kupfer, regelmässig aufgetragen. Nachfolgend wird das Leiterbahnsystem in einem Trocknungsvorgang 36 bei Temperaturen von etwa 600 °C in einem Durchlaufofen getrocknet und auf der beschichteten Glasoberfläche eingebrannt und mit einem gekühlten Luftstrahl wieder abgekühlt - Schritt 37. Daraufhin werden die so beschichteten Glasplatten 2 und 3 in einem weiteren Reinigungsvorgang 38 mit einer entsprechenden Reinigungsflüssigkeit wieder gewaschen, so dass keinerlei Rückstände mehr auf der Oberfläche vorhanden sind. Die einzelnen Leitbahnen 7 und 8 werden sodann in einem weiteren Siebdruckvorgang 39 mit einem sehr dünnen Glasfluss überzogen. Dazu wird mit Vorteil schwermetallfreies Glas mit geringen Zusätzen an Bismuth und/oder Zinn verwendet. Dieser Überzug wird in einem Ofen mit einer Wärmestrahlung zunächst getrocknet und mit eine Strahlung im Bereich des nahen Infrarots, d.h. im Bereich von 0,7 bis 1,5 µm, mit einer Temperatur von etwa 700 °C eingebrannt - Schritt 40. Um einen hermetischen Verschluss der Leiterbahnen 7 und 8 zu erreichen, werden die beiden obengenannten Vorgänge, d.h. Überziehen mit einem Glasfluss und anschliessende Trocknung, mehrere Male wiederholt. Die Schichtdicke des jeweiligen Glasüberzugs beträgt dann etwa 10 bis 25 μm. Die Gesamtdicke des definitiven Glasüberzugs 10 soll dabei im Bereich von 50 bis 70 µm liegen.

Durch diesen Schritt 40 werden die so beschichteten und vorbehandelten Glasplatten 2 und 3 während etwa 50 bis 80 Sekunden gleichzeitig thermisch vorgespannt und anschliessend im Abkühlvorgang 41 mit einem kalten Luftstrom schockartig abgekühlt. Bei diesem Vorspannprozess 41 werden die Glasplatten in einem Ofen mit unten liegenden Walzen aus einem keramischen Material und einer Vielzahl von Heizzonen mit aufsteigenden Temperaturen von etwa 550 °C bis 750 °C mit einer Oszillationsgeschwindigkeit von etwa 0,5 cm/Sek hin- und hergeführt, wodurch die Glasplatten in einem dabei entstehenden Luftstrom leicht schwebend über die Walzen geführt werden. Die richtige Einstellung der Ober-

10

15

20

25

30

und Untertemperatur und die Oszillationsgeschwindigkeit der Walzen sind dabei derart auf einander abgestimmt, dass die sogenannten Bug- und Heckwellen in den Glasplatten weitestgehend verhindert werden, welche üblicherweise bei grösseren Glasplatten mit einer Dicke unter 2,5 mm entstehen würden. Damit wird erreicht, dass die Glasplatten 2 und 3 eine sehr hohe Planität erhalten und gleichzeitig Spannungen im Glas aufgebaut werden, was eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit der Glasplatten 2 und 3 ergibt. Es wird somit auch eine höhere Festigkeit gegen Biege- und Zugspannungen im Glas erhalten, welche vor allem für die Anwendung bei photovoltaischen Zellen wie Farbstoff-Solarzellen und dergleichen sehr wichtig ist. Es kann ferner vorgesehen sein, die Glasplatten 2 und 3 wieder bei 500 °C während etwa einer Stunde zu entspannen, damit die fertige Zelle, welche dazu in mehreren Teilbereichen unterteilt worden ist, mittels Wasserstrahl oder dergleichen zu kleineren Einheiten zu zerschneiden.

Die derart behandelten Glasplatten 2 und 3 werden nun in den Randbereichen mit dem Dichtsystem 4 versehen, wobei in Schritt 42 die auf die Glasplatten 2 und 3 aufgebrachten, elektrisch leitenden Schichten 5, 11 bzw. 6, 12 durch Sandstrahlen oder dergleichen entfernt werden. Sodann wird im Schritt 43 die erste Dichtung 13 aus Silikonkautschuk in einer sehr dünnen Schicht auf die beiden Glasplatten 2 und 3 aufgetragen, so dass ein Abstand zwischen den Glasplatten 2 und 3 von etwa 50 µm bis 70 µm eingehalten werden kann. Im nächsten Schritt 44 wird eine zweite Dichtung 14 aus Butylkautschuk aufgebracht. In der Praxis werden die beiden Schritte 43 und 44 gleichzeitig durchgeführt. Anschliessend wird die ganze Umrandung der derart hergestellten photovoltaischen Zelle 1 mit Lötzinn vorzugsweise mit niedrigem Schmelzpunkt abgedichtet – Schritt 45.

Die derart hergestellte Zelle 1 wird nun im Füllvorgang 46 mit einem organischen Lösungsmittel als Elektrolyt, wie sie in EP-B-0 525 070 ausführlich beschrieben sind, über eine – hier nicht weiter dargestellte – Einfüllöffnung in einem der Glasplatten 2 oder 3 eingefüllt und anschliessend diese Öffnung mit einem geeigneten Klebstoff abgedichtet – Schritt 47. Als Einfüllöffnung kann eine Glasdurchführung

10

15

20

25

30

oder Kapillare der Firma SCHOTT, D-Mainz durch den Glassteg 12 oder durch eine der Glasplatten 2 oder 3 dienen (vergl. Produktinformation Nr. 4830/1 d der Fa. SCHOTT). Damit ist die definitive photovoltaische Zelle oder Farbstoffzelle 1 vollständig fertiggestellt. Als letzte Schritt 48 wird sodann die fertige Zelle 1 auf ihre Dichtigkeit und auf ihre Funktionstauglichkeit geprüft, wozu die Zelle 1 beispielsweise während einer vorbestimmten Zeit in ein heissen Wasserbad eingetaucht und gleichzeitig die elektrische Funktion überprüft wird. Auch kann dazu die fertige Zelle 1 auf eine Temperatur von etwa 65 °C bis maximal 90 °C aufgeheizt werden. Es versteht sich, dass die so hergestellte Zelle 1 nicht nur für Elektrolyten des obengenannten Typs geeignet ist, sondern auch andere photovoltaische Substanzen eingefüllt werden können.

Die nach dem obigen Verfahren hergestellten Glasplatten können mit einem Energieaufwand von maximal 3 kWh pro Kilogramm gefertigt werden. Weil nunmehr keine besondere Überzüge verwendet werden, die nicht oder kaum entfernbar sind, können aus solchen Glasplatten bestehenden Module bei Verschleiss einfach wiederverwertet ("recycled") werden.

In Figur 5 ist des weiteren in einem Querschnitt eine Anordnung 54 von mehreren photovoltaischen Zellen 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f und 1g zu einem Solarmodul dargestellt, bei welchen die jeweilige obere Trägerplatte 2a bis 2c und 2g gegenüber der unteren Trägerplatte 3a bis 3c und 3g nach links vorsteht, bzw. die obere Trägerplatte 2d bis 2f gegenüber der unteren Trägerplatte 3d bis 3f nach rechts vorsteht. In Bereich dieses vorstehenden Teils 55 ist eine durchgehende Öffnung oder Bohrung (nicht-dargestellt) vorgesehen, durch welche eine Stützstange 57 – mit einem hier nicht weiter dargestellten Stützteller - hindurchgreift. Damit sind die einzelnen photovoltaischen Zellen 1a bis 1g einseitig wie die Blätter eines Baumastes aufgehängt. Seitlich zu den einzelnen Zellen 1a bis 1g ist eine Halterung 58 mit einer Bodenplatte 59 und Stützarmen 60 vorgesehen. Die Zellen 1a bis 1g sind mittels elektrischer Verbindungen 61 in Serie geschaltet und am in der Figur rechten Ende mit je einem positiven Kontaktanschluss 62 und einem negativen

Kontaktanschluss 63 versehen. Diese ganze Anordnung 54 kann nun ohne weiteres in einem Solarmodul eingebaut sein, wie es ausführlich in der Internationalen Patentanmeldung PCT/CH 00/00054 vom 1. Februar 2000 derselben Anmelderin beschrieben worden ist und deren Inhalt durch Bezugnahme mit eingeschlossen ist. Insbesondere können zwischen den dort beschriebenen Glassubstraten 2 und 3 noch weitere Stützsprossen vorgesehen sein, um ein Durchbiegen der Glassubstraten zu verhindern, wenn die Aussenmassen ein gewisses Mass überschreiten.

10

15

20

#### Patentansprüche

- 1.: Photovoltaische Zelle (1), insbesondere Farbstoff- oder Solarzelle, mit elektrisch leitend beschichteten aus Glas ausgebildeten Trägerplatten (2, 3), welche in den Randbereichen mit einer umlaufenden Dichtung versehen ist, dadurch gekennzeichnet, dass über die elektrisch leitenden Schichten (5, 6) Leiterbahnen (7, 8) vorgesehen sind, die zum Zelleninnern von einem isolierenden Überzug (10) gegen Korrosion geschützt sind.
- 2. Photovoltaische Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Leiterbahnen (7) im wesentlichen aus Silber, einer Silberlegierung, Kupfer oder einer Kupferlegierung bestehen.
- 3. Photovoltaische Zelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der isolierende Überzug im wesentlichen aus einem nicht-schwermetallhaltigen, insbesondere Bismuth und/oder Zinn aufweisenden Glas- überzug (8) besteht.
- 4. Photovoltaische Zelle nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass über den isolierenden Überzug (10) eine weitere elektrisch leitende Schicht (11, 12) vorgesehen ist.
- 5. Photovoltaische Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Dichtung (13) als wasserdampfbremsende Abdichtung, insbesondere aus Silikonkautschuk, vorgesehen ist.
- 6. Photovoltaische Zelle nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Abdichtung (13) aus einem Heissleim besteht.
- 7. Photovoltaische Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasplatten (2, 3) eine Dicke von höchstens 3,5 mm, insbesondere im Bereich von 1,8 bis 2,2 mm, aufweisen.

10

15

20

25

- 8. Photovoltaische Zelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasplatten (2, 3) aus Silikatglas, insbesondere aus Weissglas, hergestellt sind.
- 9. Photovoltaische Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch leitende Schichten (5, 6) aus Zinndioxid bestehen.
- 10. Verfahren zur Herstellung einer photovoltaischen Zelle (1) mit elektrisch leitend beschichteten aus Glas ausgebildeten Trägerplatten (2, 3), welche in den Randbereichen mit einer umlaufenden Dichtung versehen werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerplatten (2, 3) nach der Beschichtung mit einer elektrisch leitenden Material im wesentlich parallel angeordnete elektrische Leiterbahnen (7) mittels eines Siebdruckprozesses auf die Trägerplatten (2, 3) aufgetragen und bei einer Temperatur von über 500 °C, insbesondere etwa 600 °C, getrocknet und eingebrannt werden, die anschliessend mit einem isolierenden Überzug (8) versehen werden.
- 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Überzug (8) ein Glasfluss aus einem schwermetallfreien Glas aufgetragen wird und anschliessend in einem Ofen mit naher Infrarotstrahlung gehärtet wird.
- 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Schichten aus dem Glasfluss hintereinander aufgebracht werden.
- 13. Verfahren nach Anspruch 10 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass eine weitere elektrisch leitende Schicht (11, 12) auf den isolierten Leiterbahnen (7) aufgebracht wird.
- 14. Verfahren nach einem der Anspruche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerplatten (2, 3) anschliessend in einem thermischen Vorspannprozess in einem Ofen auf eine Temperatur über 600 °C aufgeheizt und dann schockartig abgekühlt werden.

- 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerplatten (2, 3) in einem Ofen mit mehreren Heizzonen stufenweise steigender
  Temperatur mit einer vorbestimmten Oszillationsgeschwindigkeit während
  einer vorgegebenen Zeitspanne hin- und herbewegt werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass eine wasserdampfbremsende Dichtung (13), vorzugsweise aus Silikonkautschuk, im Randbereich zwischen den beiden Trägerplatten (2, 3) aufgebracht wird.
- 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich eine wasserdampfsperrende Dichtung (14), vorzugsweise aus Butylkautschuk, aufgetragen wird.

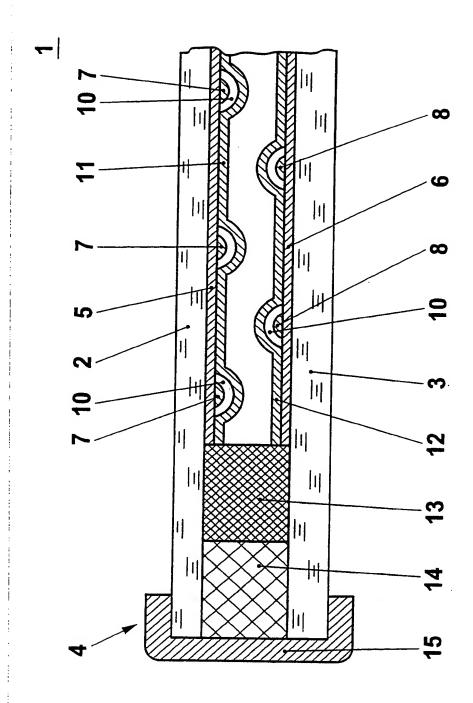
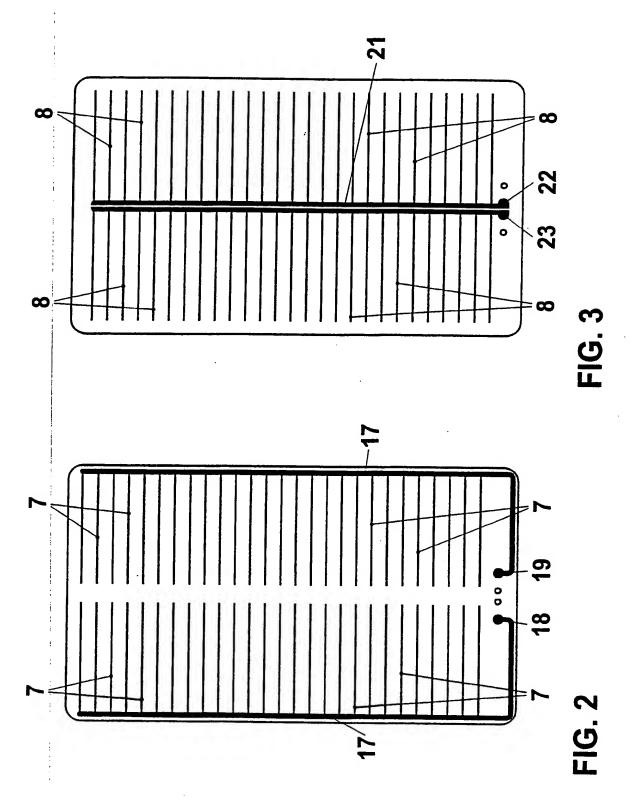


FIG. 1



**ERSATZBLATT (REGEL 26)** 

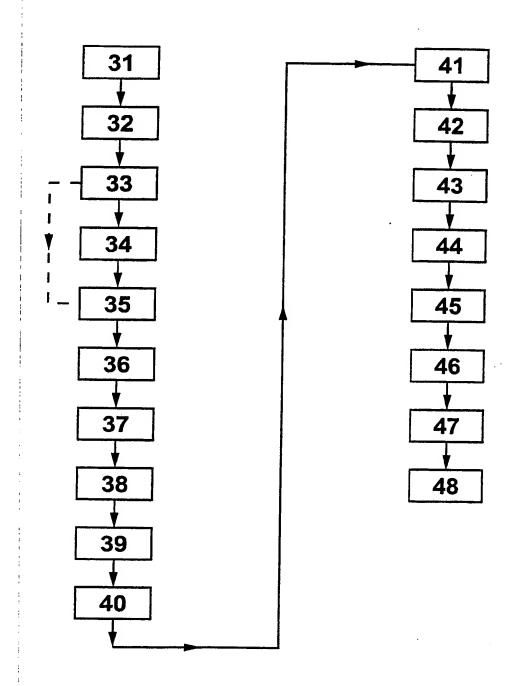


FIG. 4

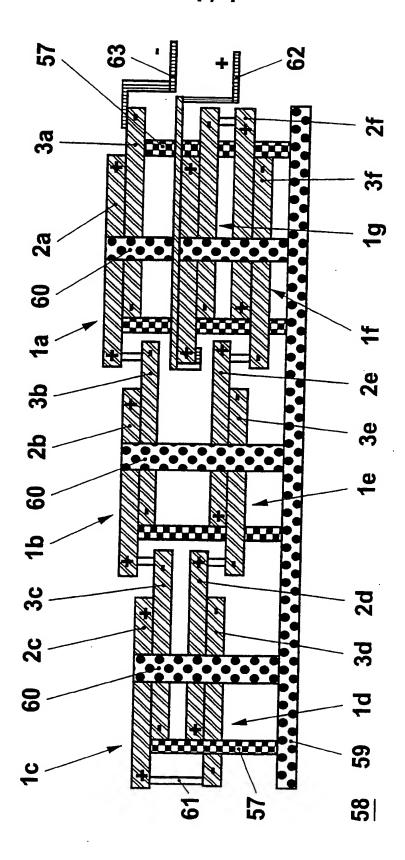
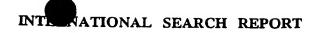


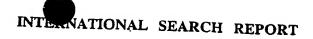
FIG. 5



•

rnational Application No

| A CLAS        | SIFICATION OF SUBJECT MATTER  |  | 1 C17 CH 00/00062  |
|---------------|---|--|--|
| IPC 7         | H01G9/20 H01L31/048   |  |  |
|               | :   |  |  |
|               | to International Patent Classification (IPC) or to both national S SEARCHED             | classification and IPC   |  |
| Minimum o     | documentation searched (classification system followed by cla                           | ssification symbols)   |  |
| IPC 7         | HOIG HOIL   | is a substantial of the substant |  |
|               |   |  |  |
| Document      | ation searched other than minimum documentation to the exte                             | nt that such documents are include   | ed in the fields searched  |
| Flantania     |   |  |  |
| Electronic    | data base consulted during the International search (name of                            | data base and, where practical, se   | earch terms used)  |
|               |   |  |  |
|               |   |  |  |
| C. DOCUM      | IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT   |  |  |
| Category *    | Citation of document, with indication, where appropriate, of                            | the rule and the r |  |
|               | мисте арргориате, от  | the relevant passages  | Relevant to claim No.  |
| X             | DE 43 03 055 A (QUINTEN WERNE   | R)   | 1  |
|               | 26 August 1993 (1993-08-26)<br>figures 5-7  |  |  |
|               |   |  |  |
| Α             | SUGIMURA R S ET AL: "ELECTRI  | CAL ISOLATION  | 1,5  |
|               | DESIGN AND ELECTROCHEMICAL CO<br>THIN-FILM PHOTOVOLTAIC MODULE                          | S*"  |  |
|               | PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFI  | ERENCE, US, NEW  |  |
|               | vol. CONF. 20, 1988, pages 11   | 03-1109  |  |
|               | XPUUU16/200   | JJ 1105,   |  |
|               | the whole document  |  |  |
| Α             | EP 0 536 738 A (CANON KK)   |  | 1,10   |
|               | 14 April 1993 (1993-04-14)<br>the whole document  |  |  |
| 1             |   |  | ·  |
|               |   | -/   |  |
| }             |   |  | į  |
| χ Furth       | er documents are listed in the continuation of box C.                                   | χ Patent family mem  | bers are listed in annex.  |
| Special cate  | egories of cited documents :  |  | and the test of the district.  |
| A" documer    | i defining the general state of the art which is not                                    | or phonty date and not   | d after the international filing date<br>In conflict with the application but                            |
| E* earlier do | ocument but published on or after the International                                     | invention  | principle or theory underlying the   |
| L' documen    | It Which may throw doubte on priority, eleim(e)   | cannot be considered n   | elevance; the claimed invention<br>ovel or cannot be considered to<br>p when the document is taken alone |
| citation      | or other special reason (as specified)  | "Y" document of particular re  | elevance; the claimed invention Involve an inventive step when the                                       |
| Outer III     |   | ments, such combination  | with one or more other such docu-<br>en being obvious to a person skilled                                |
| Tater tra     | al published prior to the international filing date but<br>un the priority date claimed | in the art. "&" document member of the   |  |
| ate of the ac | ctual completion of the international search  | · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·  | ternational search report  |
| 30            | May 2000  | 09/06/2000   |  |
| ame and ma    | alling address of the ISA   | Authorized officer   |  |
|               | European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk                 |  |  |
|               | Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                    | Königstein   | , C ·  |
| n PCT/ISA/210 | (second sheet) (July 1992)  | L  |  |



national Application No PCT/CH 00/00062

| Category * | ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT   |   |                       |
|------------|--|---|-----------------------|
| J          | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   |   | Relevant to claim No. |
| Α          | DE 195 28 401 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG)<br>6 February 1997 (1997-02-06)<br>the whole document                               |   |                       |
| A          | WO 96 29715 A (GLAS TROESCH SOLAR AG; WOLF MARCUS (CH); HINSCH ANDREAS (CH)) 26 September 1996 (1996-09-26) the whole document |   |                       |
|            |  |   |                       |
|            |  |   |                       |
|            | ·<br>!   | • |                       |
|            |  |   |                       |
|            |  |   |                       |
|            |  |   |                       |
|            |  |   |                       |
|            | :<br>!   |   |                       |
|            | 1<br>1<br>1  |   |                       |
|            | ;<br>;<br>!  |   |                       |
|            |  |   |                       |
|            |  |   |                       |
|            |  |   |                       |
|            |  |   |                       |
|            |  |   |                       |
|            |  |   |                       |
|            | <b>:</b>   |   |                       |
|            | !  |   |                       |
|            | :<br>Intinuation of second sheet) (July 1982)  | 1 |                       |



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/CH 00/00062

| Patent document<br>cited in search repo |   | Publication date | Patent<br>memb                                      |  | Publication date   |
|---|---|------------------|---|--|--|
| DE 4303055                              | A | 26-08-1993       | AU 49   | 506320 A<br>954493 A<br>584811 A   | 02-03-1995<br>21-03-1995<br>30-12-1994   |
| EP 0536738                              | Α | 14-04-1993       | JP 51<br>AU 6<br>AU 26<br>DE 692<br>DE 692<br>US 55 | 938634 B<br>102511 A<br>160721 B<br>129192 A<br>110350 D<br>110350 T<br>27717 A<br>44498 A | 23-08-1999<br>23-04-1993<br>06-07-1995<br>22-04-1993<br>05-06-1996<br>31-10-1996<br>18-06-1994 |
| DE 19528401                             | A | 06-02-1997       | NONE  |  |  |
| WO 9629715                              | Α | 26-09-1996       |   | 36696 A<br>80102 D   | 08-10-1996<br>19-03-1998   |

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

•

nationales Aktenzeichen

|                  |  |  |                                   | Aktenzelchen  |
|------------------|--|--|-----------------------------------|---|
| A KLASS          | CIETAL DIVINO DE LA CIETA DEL CIETA DE LA CIETA DEL CIETA DE LA CI |  | PCT/CH O                          | 0/00062   |
| IPK 7            | SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES<br>H01G9/20 H01L31/048  |  |                                   |   |
|                  |  |  |                                   |   |
|                  |  |  |                                   |   |
| Nach der II      | nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationaler   | Klassifikation und der IPK                             |                                   |   |
|                  | ERCHIERTE GEBIETE  |  |                                   |   |
| IPK 7            | erter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationss<br>H01G H01L  | ymbole )   |                                   |   |
|                  | ÷  |  |                                   |   |
| Recherchie       | erte aber nicht zum Mindestprüfstoff auf Ernach W. 7/6   |  |                                   |   |
|                  | orte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichunger  | n, soweit diese unter die rechen                       | chierten Gebiete                  | fallen  |
| 14471            |  | •  |                                   |   |
| wannend de       | er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenban   | k (Name der Datenbank und ei                           | /tl. verwendete                   | Suchbegriffe)   |
|                  |  |  |                                   |   |
|                  |  |  |                                   |   |
|                  | •  |  |                                   |   |
| C. ALS WE        | SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN   | · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·                  |                                   |   |
| Kategorie        | Bezeichnung der Veräffentlichung, soweit erforderlich unter Ang  |  | <del></del>                       |   |
|                  | The state of the s | gabe der in Betracht kommende                          | n Teile                           | Betr. Anspruch Nr.  |
| x l              | DE 43 03 DEE A CONTINTEN HERMED  |  |                                   |   |
| "                | DE 43 03 055 A (QUINTEN WERNER)<br>26. August 1993 (1993-08-26)  |  |                                   | 1   |
|                  | Abbildungen 5-7  |  | Í                                 |   |
| . 1              |  |  | İ                                 |   |
| ۹                | SUGIMURA R S ET AL: "ELECTRICA   | L ISOLATION  | ĺ                                 | 1,5   |
| Ī                | DESIGN AND ELECTROCHEMICAL CORR  | OSION IN   | ľ                                 | •   |
| Í                | THIN-FILM PHOTOVOLTAIC MODULES* PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERI   | "<br>ENCE HE NEH                                       |                                   |   |
| -                | YORK, IEEE,  | ENCE, US, NEW  |                                   |   |
| 1                | Bd. CONF. 20, 1988, Seiten 1103-   | -1109.   | 1                                 |   |
| l                | XP00016/200  | ,  |                                   |   |
| ł                | das ganze Dokument   |  |                                   |   |
|                  | EP 0 536 738 A (CANON KK)  |  | 1                                 | 1 10  |
|                  | 14. April 1993 (1993-04-14)  |  |                                   | 1,10  |
| 1                | das ganze Dokument   |  |                                   |   |
| 1                |  |  | 1                                 |   |
|                  |  | -/   |                                   |   |
|                  |  |  | ļ                                 |   |
| <del></del>      |  | · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·                  |                                   |   |
| Weiter<br>entneh | re Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu<br>imen   | X Siehe Anhang Paten                                   | tfamilie                          |   |
| Besondere K      | Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  | *T* Spätere Veröffentlichung,                          | die nach dem in                   | temationalen Anmoldodatus   |
| abel inci        | ichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,<br>ht als besonders bedeutsam anzusehen ist   | Anmeldung nicht kollidier                              | veronentiicht w<br>L sondem nur z | orden ist und mit der<br>um Verständnis des der   |
| " älteres Do     | okument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen<br>Edatum veröffentlicht worden ist  | Theorie angegeben ist                                  | iden Prinzips od                  | er der ihr zugrundeliegenden  |
| Veröffentlik     | chung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-  |  |                                   | ng; die beanspruchte Erfindung<br>ng nicht als neu oder auf   |
| anderen i        | zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer<br>im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden<br>die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie<br>nt)  | erfinderischer Tätigkeit be                            | ruhend betrach                    | let werden  |
| ausgefüh         | int)   | kann nicht als auf erfinder                            | ischer Tätigkeit                  | ng; die beanspruchte Erfindung<br>beruhend betrachtet<br>ner oder mehreren anderen                              |
|                  | ichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,<br>utzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht   | Veröffentlichungen dieser<br>diese Verbindung für eine | Katozoria in Va                   | dalanda wa a a basa basa basa da basa d |
| TOTAL DOG        | chung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach<br>nspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist   | "&" Veröffentlichung, die Mitgli                       | ed derselben Pa                   | tentfamilie ist   |
| tum des Abs      | schlusses der internationalen Recherche  | Absendedatum des intern                                |                                   |   |
| 30               | Mai 2000   |  |                                   |   |
|                  |  | 09/06/2000   |                                   |   |
| ne und Post      | tanschrift der Internationalen Recherchenbehörde   | Bevollmächtigter Bedienst                              | eter                              |   |
|                  | Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL – 2280 HV Rijswijk  |  |                                   |   |
|                  | Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   | Königstein,  | С                                 |   |
|                  |  | 1  |                                   |   |



rnationales Aktenzeichen
PCT/CH 00/00062

| C.(Fortsetz | ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN   | TC1/CH 00/00002              |
|-------------|---|------------------------------|
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommend                                      | len Teile Betr. Anspruch Nr. |
| A           | DE 195 28 401 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG)<br>6. Februar 1997 (1997-02-06)<br>das ganze Dokument                                |                              |
| A           | WO 96 29715 A (GLAS TROESCH SOLAR AG; WOLF MARCUS (CH); HINSCH ANDREAS (CH)) 26. September 1996 (1996-09-26) das ganze Dokument |                              |
|             |   |                              |
|             |   |                              |
|             |   |                              |
|             |   |                              |
|             |   |                              |
|             |   |                              |
|             |   |                              |
|             |   |                              |
|             |   |                              |
|             | 210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)   |                              |



PCT/CH 00/00062

| Im Recherchenber<br>ngeführtes Patentdol |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie  | Datum der<br>Veröffentlichung         |
|--|---|-------------------------------|--|---------------------------------------|
| DE 4303055                               | A | 26-08-1993                    | WO 9506320 A<br>AU 4954493 A<br>CH 684811 A  | 21-03-1995                            |
| EP 0536738                               | A | 14-04-1993                    | JP 2938634 B JP 5102511 A AU 660721 B AU 2629192 A DE 69210350 D DE 69210350 T US 5527717 A US 5344498 A | 23-04-1993<br>06-07-1995              |
| DE 19528401                              | Α | 06-02-1997                    | KEINE  | ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ |
| WO:9629715                               | Α | 26-09-1996                    | AU 4936696 A<br>DE 19680102 D  | 08-10-1996<br>19-03-1998              |

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.